

الباب الثالث

" تحضير المركبات العضوية الفلزية "

لقد أصبح متأكد لدينا بأن الاستقرار الحراري لعدة مركبات عضوية فلزية للعناصر الانتقالية تكون في الواقع منخفضة في حين أن بعض المركبات، وعلى سبيل المثال، الفيروسين $(\pi-C_5H_5)_2Fe$ وثنائي بنزين الكروم $(\pi-C_6H_6)_2Cr$ يمكن تسخينها بدون تغيير، أي: تحت ضغط مخلخل إلى درجات حرارية تزيد على 250 م°.

ونجد أن غالبية هذه المركبات تتجزأ بدرجات حرارة تتراوح بين -200° و100م، وبعضها بدرجة أو دون درجة حرارة المحيط أو أقل؛ لذلك فمن الضروري التنبيه دائماً على عدم الاستقرار الحراري للمفاعلات والنواتج، وكذلك في استعمال ظروف معتدلة من الحرارة.

وقد لوحظ كذلك أن جميع المركبات العضوية الفلزية تكون غير مستقرة ثيرمودانيميكياً للمهاجمة من قبل الأوكسجين، وفي حالات متعددة، فإن الأكسدة تحدث بمعدل مهم وعند درجة حرارة المحيط.

وإن الحساسية للأوكسجين تكون عادة أعظم في المحلول عنها في الحالة الصلبة، لذلك فإن غياب الأوكسجين ضروري جداً عند إجراء تفاعلات يستخدم فيها معظم المركبات العضوية الفلزية. وهذا يتحقق؛ إما بإجراء التفاعلات تحت ضغط مخلخل، أو تحت جو خامل كالنتروجين أو الأرجون.

ونجد أن معظم العمليات المستخدمة في تحضير مركبات عضوية فلزية اعتيادية يمكن إجراؤها تحت جو خامل لكن بصعوبة قليلة. ومن الواضح أن عناية عظيمة تكون مطلوبة عند اختيار شروط التجربة في هذا المجال.

إن معظم التفاعلات تشرع بسهولة بالغة تحت شروط متجانسة، وحينما تكون هناك ضرورة لدرجات معتدلة الانخفاض، كما في الكيمياء العضوية الفلزية، فهذا يعني أن تقنيات المحلول تكون مستعملة عموماً.

وبصورة عامة فإن المذيبات العضوية كالأثيرات مثل: ثنائي إيثيل أثير، رباعي هيدرو الفيوران، الهيدروكربونات الأروماتية والهيدروكربونات المشبعة هي أكثر ملائمة.

بما أن المواد الأولية لمركبات الفلز التي تكون ذائبة في مذيبات عضوية مناسبة وسهلة التوفر؛ إما تجارياً، أو بتحضيرات بسيطة، تكون مطلوبة؛ فإن معظم هاليدات الفلز غير المائية المألوفة أو معتقدات متعادلة أخرى كالإستيل أسيتونات أو الكربونيلات تكون مناسبة.

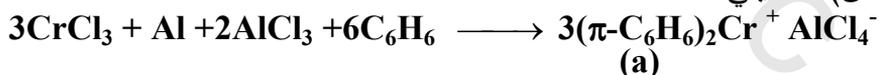
تحضير المركبات العضوية الفلزية :

أولاً: من ملح الفلز، عامل مختزل وليجاندا

عندما يكون الفلز في هاليد الفلز هو في حالة أكسدة ظاهرية أعلى مما هو عليه في المركب العضوي الفلزي الذي يكون مطلوباً للتحضير، فإن من الضروري إضافة عامل مختزل إلى مزيج التفاعل.

وهذا هو المبدأ الرئيسي في تحضير جميع معتقدات "حالة الأكسدة المنخفضة" على سبيل المثال: كربونيلات الفلز، معتقدات الأوليفين، معتقدات النتروجين الجزيئية.

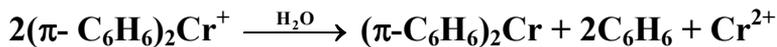
ونجد أن اختزال ملح الفلز بواسطة الألمونيوم، وثلاثي كلوريد الألمنيوم بوجود هيدروكربون أروماتي، يجهز بطريقة معروفة وأكثر عمومية في تحضير معتقدات بس π -أرين الكروم (مختزل فيشر إجراء فريدل - كرافتس) كما يلي:



وقد يختزل الكاتيون (a) بسهولة إلى بس π -بنزين الكروم بواسطة ثنائي ثايوناييت الصوديوم المائي كما يلي :



وعلى التعاقب، فإن المعقد المتعادل كهربياً يمكن الحصول عليه بواسطة تجزئة غير متجانسة كاتيون بس π -بنزين الكروم في محلول قاعدي مائي كما يلي:



كما أن معقدات الآرين لعدة فلزات انتقالية ذات البلوك d- قد تحضر بطريقة مشابهة. كما في حالة الكروم، فإن النواتج الابتدائية لإجراء فريدل - كرافتس في الاختزال تكون عادة كاتيونية.

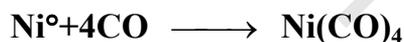
ومعقدات بس - π - الآرين المتعادلة يحصل عليها عادة من هذه الكاتيونات بالاختزال أو بواسطة التجزئة غير المتجانسة لعملية التحلل المائي.

كذلك فإن تكوين سايكلوديكاترايين النيكل (π) والبيوتادابين بوجود مركبات ثلاثي الكيلات الألمنيوم يعد مثالا في الأوليجمرية لليجاندا خلال تكوين المعقد.

ثانياً: من الفلز والليجاندا:

عندما يكون الفلز في المادة الأولية للتفاعل مقدماً هو في حالة أكسدة ظاهرية مساسية لتكوين الناتج المطلوب، فإن تعويضاً ليجاندياً مباشراً يمكن أن يحدث.

وهذا يحدث دون أن نحتاج إلى إضافة عامل مختزل في مزيج التفاعل. وكمثال بسيط جداً لهذا قد يستشهد به هو التكوين المباشر لكربونيلات الحديد والنيكل من أول أكسيد الكربون والفلز كما يلي :



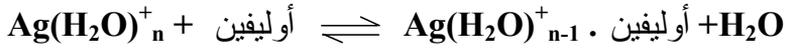
وعلى أية حال، فمن غير المألوف أن تتفاعل الليجاندا مع الفلزات مباشرة للحصول على معقدات، ربما بسبب أن النواتج تكون غير مستقرة حرارياً تحت ظروف معينة، مثل درجات الحرارة المرتفعة، التي عندها سوف تحدث التفاعلات بمعدل سرعة معقول.

ثالثاً: من مركب الفلز والليجاندا، إزاحة الليجاندا:

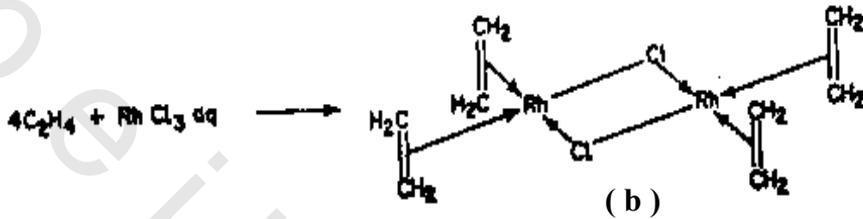
إن معاملة محاليل عدة أملاح لفلزات معينة مع الأوليفينات قد تنتج معقد مباشرة. وعلى سبيل المثال، فإن ملح زايس، الذي تم عزله قد حصل عليه كبلورات صفراء مستقرة في الهواء بإمرار الإثيلين خلال محلول مائي لرباعي كلوروبلاتينات (π) البوتاسيوم كما يلي:



وبطريقة مشابهة فإن محاليل مائية لنترات أو بير كلورات الفضة تمتص الأوليفينات أيضاً كما يلي :



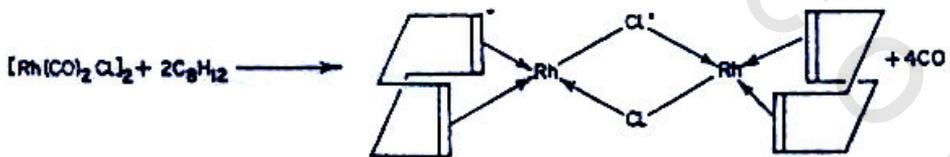
كما أن كلوريد الروديوم (III) المائي والإثيلين ينتجان المعقد (b) كما يلي :



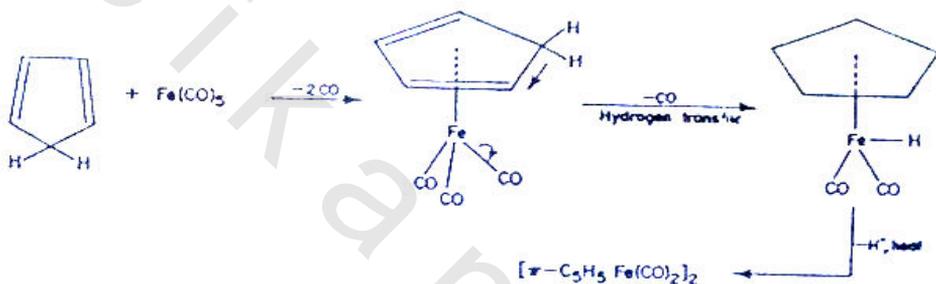
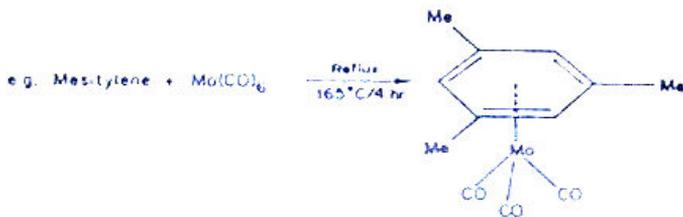
ونجد أن كربونيلات الفلز خاصة تعد مواد أولية ملائمة لتفاعلات معقدات هيدروكربونية ذات ترابط رباعي؛ لأن أول أوكسيد الكربون يزاح بليجاندهيدروكربونية غير مشبعة.

كما أن القابلية العالية لأول أوكسيد الكربون المزاح على التطاير التي تسمح له أن يزال بسهولة من مزيج التفاعل، يجب أن تساعد على حدوث التفاعل.

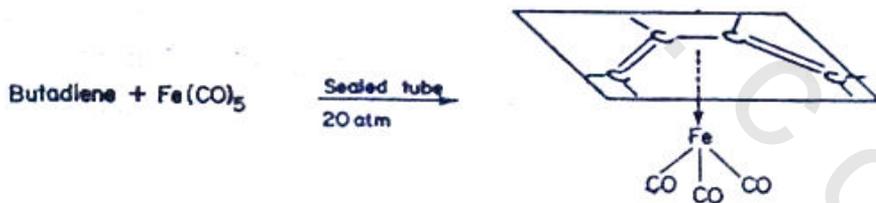
وتبين أن التفاعل المباشر بين الليجاندهيدروكربونيل الفلز كثيراً ما يحدث بدرجة حرارة المحيط، مثل ما يلي :



إلا أن ظروفًا قاسية قد تكون مطلوبة في بعض الأحيان كما يلي:



وعندما تكون الليجانداً متطابرة كالبيوتاديين، فإنه من الأفضل إجراء التفاعل تحت ضغط عالٍ، كما يلي:



ومن المفيد مقارنة تفاعل كربونيل ثنائي الحديد مع البيوتاديين عند درجة 40°م. وهنا فإن ناتجاً مختلفاً قد تكون من حيث إن البيوتاديين قد سلك سلوك ليجاند مانحة لإلكترونين بدلاً من أربعة إلكترونات.

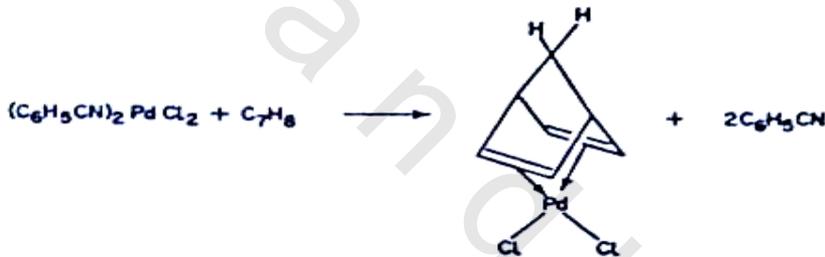
ومن النادر جداً أن تستبدل كل مجموعات الكربونيل في كربونيلات الفلز بليجانادات أوليفينية. إلا أنه لوحظ بأن مجموعتين أو ثلاث أو أربع مجموعات في Mo(CO)_6 بالإمكان تعويضها بهيدروكربونات غير مشبعة.

وعلى الرغم من أن أربع مجموعات قد استبدلت فقط بداينات حقيقية وتحت ظروف قاسية كما يلي :

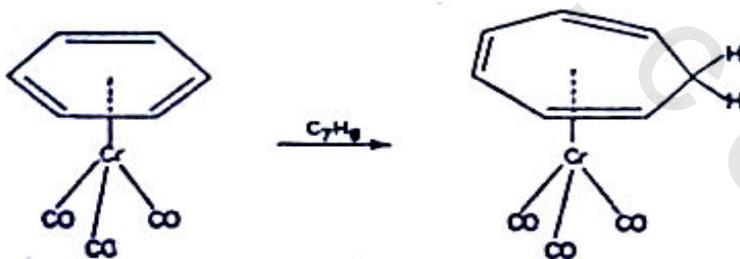


ومن الملاحظ أن أنظمة ثلاثي كربونيلات الفلز Mo(CO)_3 . عادة تقاوم تعويضاً إضافياً. وعليه فإن مجموعة أو مجموعتي كربونيل قد تستبدل بسهولة من خماسي كربونيل الحديد.

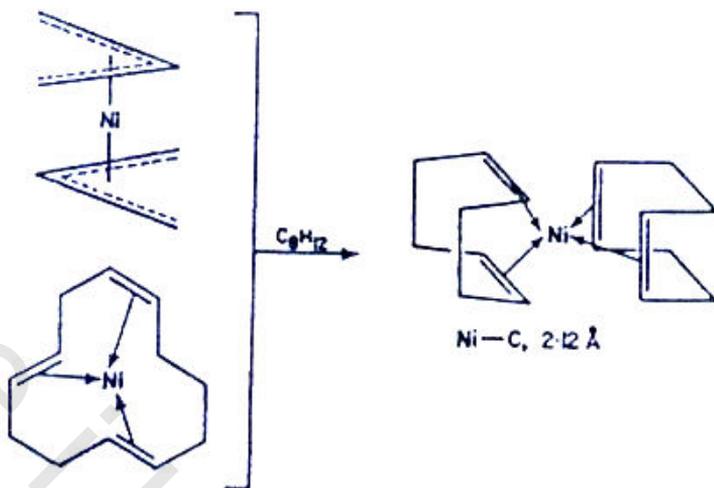
كما أن ليجانادات أخرى يمكن أن تستبدل بسهولة بليجانادات هيدروكربونية غير مشبعة من ضمنها النتريلات، مثل ما يلي :



أو هيدروكربونات أخرى، مثل ما يلي:



وخصوصاً، فإن الليجانادات في بس π - أليل النيكل وفي السايكلو - دوديكا 9.5.1- ترايين يمكن استبدالها بسهولة :

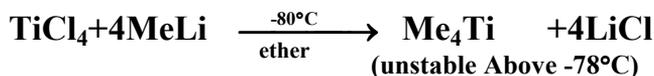


رابعاً: التعويض بواسطة مشتقات عضوية فلزية لعناصر المجموعة الرئيسية:
 كما لوحظ فإن المركبات العضوية الفلزية للعناصر الأكثر إيجابية كهربائية،
 مثل: **Mg** و **Li**، تتفاعل مع هاليدات العناصر من المجموعة الرئيسية ذات
 إيجابية كهربائية أقل بواسطة نقل المجموعة العضوية كما يلي:

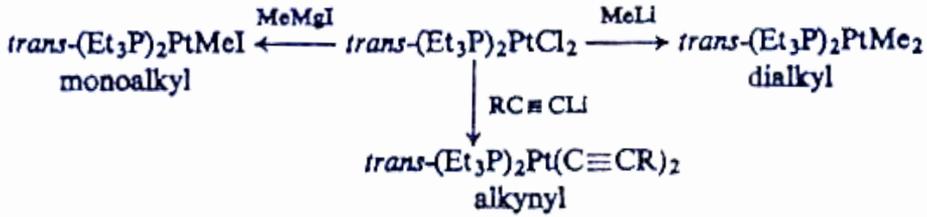


الألكيلات والأريلات:

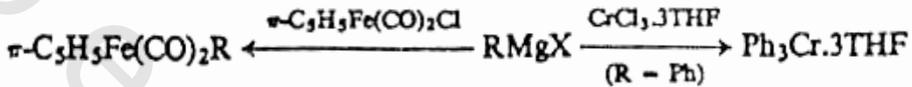
إن هذا التفاعل يجهز أيضاً بطريقة عامة لمعدّات فلز انتقالي مع سيجما -
 ألكيل وسيجما - أريل، وإن التحديد العملي لهذه الطريقة هو استقرارية مشتق
 المركب العضوي للفلز الانتقالي، مثل ما يلي:



كما هو ملاحظ فيما يلي عن بعض معدّات البلاتين، فإن الكواشف العضوية
 لفلز الليثيوم تعدد أكثر فعالية من كواشف جرينيارد، وتعطي نواتج تامة الألكيلة
 والأريلية بسهولة أكبر كما يلي:

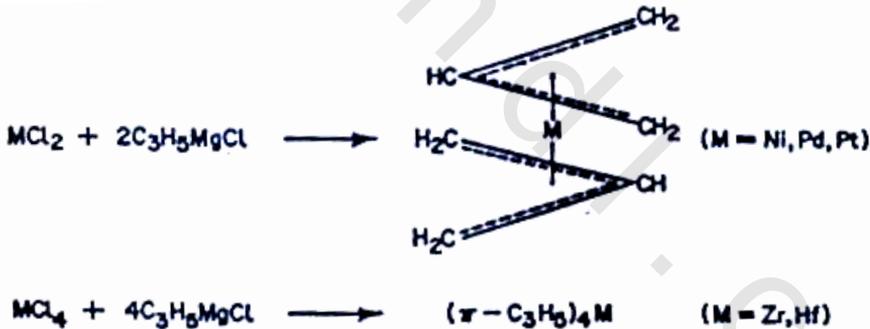


هناك مثالان آخران لهذه الطريقة موضحة كما يلي:



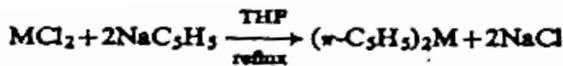
الألييلات:

إن هاليدات فلز انتقالي مختلفة تعطي معقدات أليل عندما تتعامل مع كلوريد المغنسيوم الأليلي، مثل ما يلي:

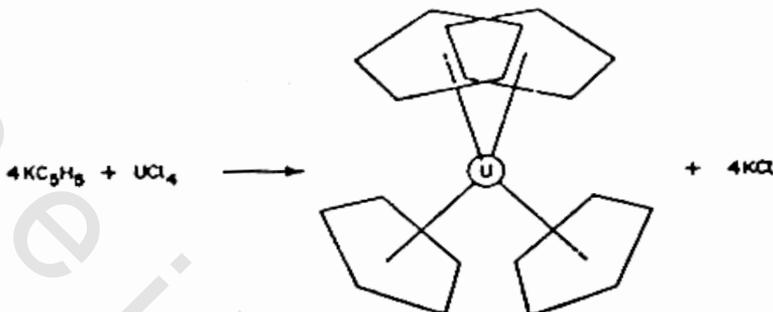


السايكلوبنتا داينيلات :

وجد أنه عندما تتفاعل هاليدات غير مائية لفلز انتقالي مع سايكلو - بنتا داينيد الصوديوم باستخدام رباعي هيدرو الفيوران كمذيب، فإن معقد π^- - سايكلوبنتا داينيل غالبًا ما ينتج، مثل ما يلي :

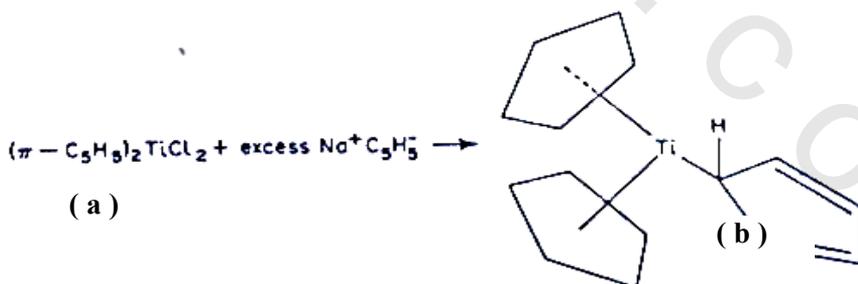


(M = Fe, Co, Ni, Cr)

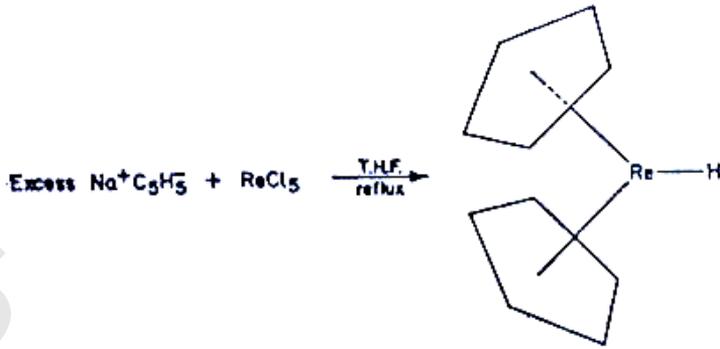


وفي الحقيقة، تعد هذه الطريقة من أكثر الطرق أهمية في تحضير سايكلوبنتادابنيلات العناصر الانتقالية. وحينما تكون حالة الأكسدة الظاهرية للفلز في هاليد أعلى مما هي عليه في الناتج، يمكن أن يعمل سايكلوبنتادايينيد الصوديوم كعامل مختزل.

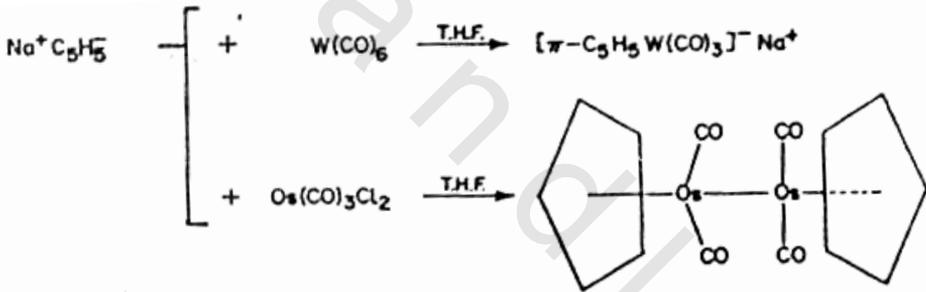
وعليه فعند معاملته مع رباعي كلوريد التيتانيوم. فإن ثنائي كلوريد بس π -سايكلوبنتا - دايينيل التيتانيوم (a) عادة هو الذي يتكون أول الأمر ولكن بإمكانه أن يتفاعل مع زيادة من NaC_5H_5 ليعطي بس π -سايكلوبنتا دايينيل سيكما - سايكلوبنتادايينيل التيتانيوم (b) كما يلي :



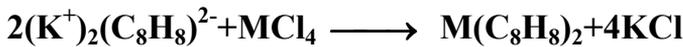
وفي بعض الأحيان فإن زيادة سايكلوبنتادايينيد الصوديوم تعطي هيدريدات π -سايكلوبنتادايينيل الفلز، مثل ما يلي :



إن نتائج محسنة لهيدريد بس $-\pi-$ سايكلوبنتادايينيل الرينيوم قد حصل عليها عندما يكون البوروهيدريد موجودًا في مزيج التفاعل. كما أن معاملة كربونيلات الفلز مع سايكلوبنتادايينيدات فلز قلوي في رباعي هيدروالفيوران يمكن أن تعطي معقدات $-\pi-$ سايكلوبنتادايينيل الفلز كما يلي:



ونجد أن ملح ثنائي - البوتاسيوم للسايكلو - أوكتاترايين، $(\text{K}^+)_2(\text{C}_8\text{H}_8)^{2-}$ المتفجر قد يستعمل بطريقة مشابهة في تحضير مشتقات السايكلو - تترابين للفلز، مثل ما يلي :



M=Th,U

وبطريقة مماثلة، فإن المركب الأخضر $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiC}_8\text{H}_8$ قد حصل عليه من تفاعل $(\text{K}^+)_2((\text{C}_8\text{H}_8)^{2-})$ مع $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$.

معقدات "متعدد الفينيل" لهاين :

إن دراسة تفاعل كلوريد الكروم (III) غير المائي مع بروميد المغنسيوم الفينيلي في ثنائي إيثيل الأثير، حيث إن تكوين معقدات الكروم العضوية غير المستقرة مثل عزل "معقد متعدد الفينيل للكروم" من التفاعل فيما سبق.

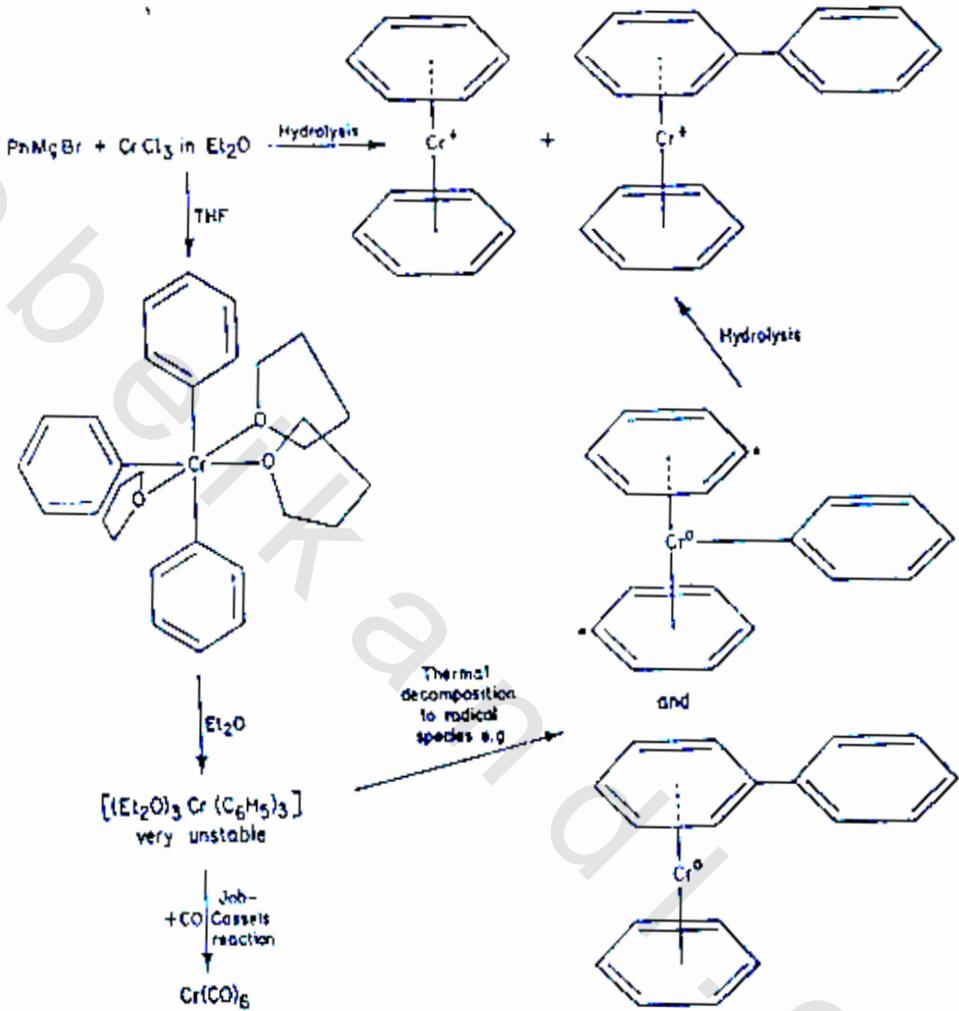
ونجد أن طبيعة نواتج الكروم العضوية هذه لم تفهم إلا على أنها مركبات ساندويشية بليجانادات الـ π -أرين كالبنزين وثنائي الفينيل.

وإن دراسات لاحقة قد أظهرت بأن تكوين معقدات الـ π -أرين هذه تشرع عن طريق سيجما - أريالات الكروم التي قد تم عزلها في بضع حالات.

وعليه فإن كلوريد الكروم (III) غير المائي في رباعي هيدروالفيوران قد عومل بيروميد المغنسيوم الفينيلي بنسب مولية 3:1 مضبوطة تحت درجة حرارة 21°C ، وأن بلورات حمراء عميقة من (ثلاثي فنيل الكروم تريس رباعي هيدروفيورانات) يمكن فصلها.

كما أن وجود مجموعات الفينيل ذات ترابط- سيجما قد برهنت بتفاعلها مع كلوريد الزنبيق، عندما يتكون كلوريد الزنبيق الفينيلي بحصيلة كمية جيدة عن رباعي هيدروالفيوران قد يمكن إزاحته من تريس رباعي هيدروالفيورانات، وذلك بغسله بثنائي إيثيل الأثير.

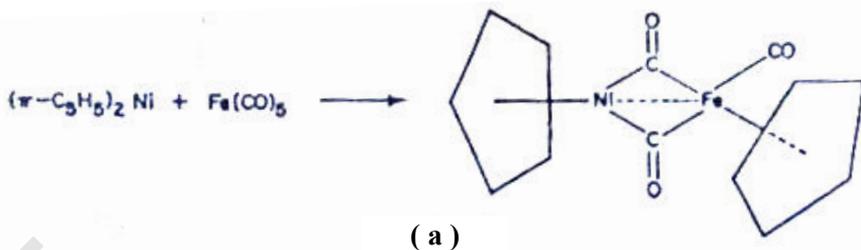
وأن التحلل المائي للمسحوق الأسود البارامغناطيسي الناتج يعطي معقدات الـ π -أرين للكروم؛ لذلك فإن المسحوق الأسود يحتوي على أصناف معينة من الجذور، وأن التفاعل يشرع كما هو موضح بالشكل التالي :



خامساً: التعويض باستعمال مشتقات عضوية فلزية للعناصر الانتقالية انتقال ليجاندي:

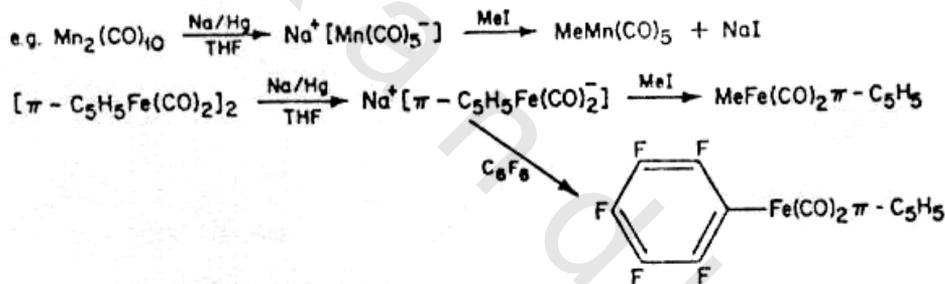
هناك طريقة عامة تقريباً في تحضير معقدات رباعي فيل سايكلوبوتاديين تجهز بتفاعلات انتقال ليجاندي، وبعضها تستعمل $[\pi\text{-C}_4\text{ph}_4\text{pdBr}_2]_2$ كمادة أولية للتفاعل. إن انتقال الليجاندي $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ قد يحدث، فمثلاً يتفاعل البيكوسين مع خماسي كربونيل الحديد ليعطي معقدًا مختلط الفلزية

: (a)



سادساً: من أنيونات لمعقد فلز انتقالي مع الهاليدات:

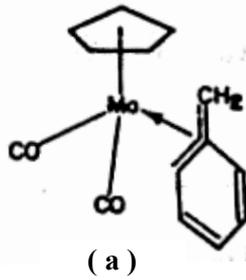
إن المعقدات التي تحتوي على فلز انتقالي في أيون سالب لها قد تتفاعل مع هاليدات الألكيل ليعطي مشتقات فلز سيجما - ألكيلية. وقد تتكون هذه الأنيونات بصورة مألوفة وذلك باختزال كربونيلات الفلز أو كربونيلات سايكلوبنتادايينيل الفلز مع ملح الصوديوم في رباعي هيدروالفيوران كما يلي:



ومع هاليدات الأليل فإن مشتق سيجما - أليل هو الذي يتكون أولاً. والذي يمكن تحويله بفقدان مجموعة كربونيل أو سيانيد واحدة إلى مشتقات π -أليل؛ إما بواسطة التسخين، أو بواسطة التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية.

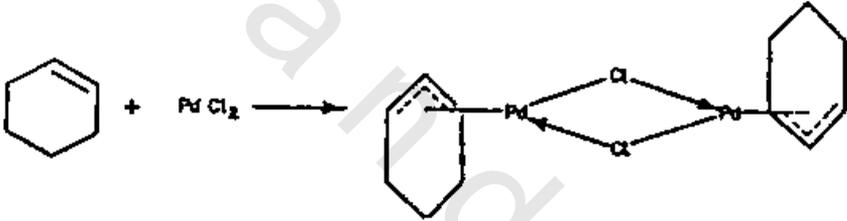
وبصورة مشابهة فإن كلوريد البنزيل يتفاعل مع $\text{Na}^+ [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^-$ ليكون مشتق سيجما - بنزيل المتوقع $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\sigma\text{-CH}_2\text{ph}$.

وعند التشعيع، فإن أول أكسيد الكربون يتحرر، وأن مركباً أحمر اللون يتكون، الذي قد أوضح بأنه أول مثال لمعقد يحتوي على نظام باي - بنزيل مانح لثلاثة إلكترونات (a) كما يلي:

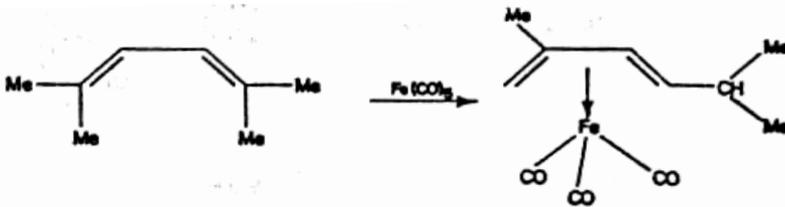


نواتج غير متوقعة :

في حساب الخواص التحفيزية للفلزات الانتقالية فإن نواتج غير متوقعة كثيراً ما يحصل عليها من تفاعلات تستخدم مركباتها العضوية الفلزية. وعلى سبيل المثال، فإن تفاعل السايكلوهكسين مع كلوريد البلاديوم من المحتمل أن يعطي في البداية معقد الأوليفين المتوقع، الذي هو على أية حال غير مستقر، ويخسر ذرة هيدروجين ليعطي معقد باي - إينيل كما يلي :

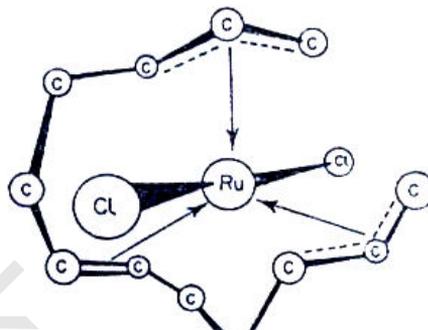


ولقد تبين أن خماسي كربونيل الحديد يعمل على أيزومر معوضات - السس متبادلة الروابط المزدوجة معطياً نواتج مشتقة من أيزومر - الترانس. وقد يحدث هذا وذلك لأن التداخل غير المرغوب فيه بين المجاميع المعوضة والفلز سوف يكون أقل حدوثاً في هذا التركيب الإلكتروني كما في:



إن أوليجومرية الأوليفينات أو الأستيلينات قد تحدث أيضاً

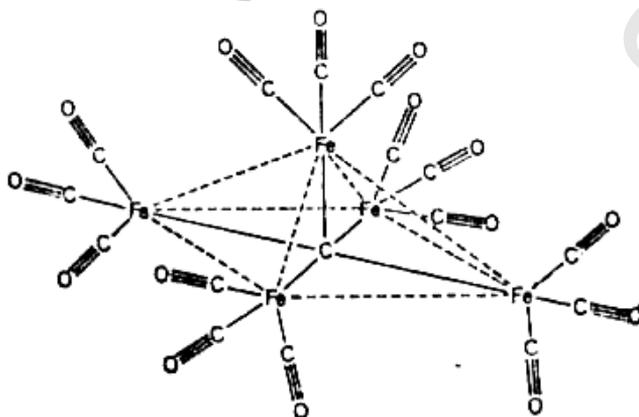
في تفاعلاتها مع مركبات الفلز الانتقالي. وإن معاملة ثلاثي كلوريد الروثينيوم مع البيوتاديين في 2-ميثوكسي إيثانول وتحت درجة حرارة 90 ° م تعطي المعقد (b)، حيث إنه تم تحقيق تركيبه بواسطة حيود الأشعة السينية كما يلي :



(b)

كما أن الأستيلينات خاصة تكون ميالة إلى تقديم تفاعلات غير اعتيادية، وكثيراً منها ما يستخدم في أوليجرة الليجاند . كما عن فصل المعقد الأسود اللون $Fe_5C(CO)_{15}$ وبحصيلة منخفضة (0.5%) من تفاعل $Fe_5C(Co)_{12}$ مع 1-بنتاين هو الاحتمال الأقل توقعاً.

إن تركيبه البلوري المستنتج بواسطة الأشعة السينية يظهر بأن هناك ذرة كربون خماسية التناسق ظاهرياً متمركزة قليلاً دون مستوى ذرات الحديد الأربعة، وتقريباً على أبعاد متساوية من جميع ذرات الحديد الخمس (c) :



(c)

وهكذا يبدو واضحاً أن من الخطر الافتراض بدون دليل مستقل، بأنه عند تفاعل ليجاند هيدروكربونية مع فلز انتقالي يبقى تركيبها الأساسي بدون تغيير خلال التفاعل.

* * *

" الأسئلة "

- 1- " من المؤكد أن الاستقرار الحراري لعدة مركبات عضوية فلزية للعناصر الانتقالية، تلعب دوراً كبيراً في تحضيرها " وضح ذلك.
- 2- بين كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية من ملح الفلز، عامل مختزل وليجانداً. وذلك بالمعادلات.
- 3- اشرح كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية من الفلز والليجانداً.
- 4- بين كيف يمكن استعمال مركب الفلز والليجانداً، لإزاحة الليجانداً في تحضير المركبات العضوية الفلزية. مستخدماً المعادلات.
- 5- " التعويض بواسطة مشتقات عضوية فلزية لعناصر المجموعة الرئيسية من إحدى طرق تحضير المركبات العضوية الفلزية " بين كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية عن طريق التعويض باستعمال مشتقات عضوية فلزية للعناصر الانتقالية (انتقال ليجاندي).
- 6- اشرح كيف يمكن تحضير المركبات العضوية الفلزية من أنيونات لمعدن فلز انتقالي مع الهاليدات.

* * *